

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01812905.6

[51] Int. Cl.

C08G 61/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

B41M 5/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1244607C

[22] 申请日 2001.8.1 [21] 申请号 01812905.6

[30] 优先权

[32] 2000.8.1 [33] DE [31] 10037391.7

[86] 国际申请 PCT/EP2001/009176 2001.8.1

[87] 国际公布 WO2002/010129 德 2002.2.7

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.30

[71] 专利权人 科文有机半导体有限公司

地址 德国法兰克福

[72] 发明人 克劳斯·梅尔霍尔兹 迈克尔·拜尔

弗洛里安·比勒费尔特

托马斯·布赖格 马库斯·格罗斯

戴维·米勒 奥斯卡·纳伊肯

胡贝特·施普赖策

审查员 胡华中

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 3 页 说明书 30 页 附图 2 页

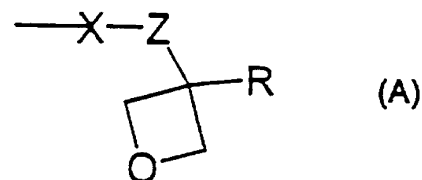
[54] 发明名称

可结构化的材料、其制备方法及其应用

[57] 摘要

本发明涉及低分子量或聚合有机材料，其中的至少一个氢原子被式(A)表示的基团取代。其中，R 为含 1-20 个碳原子的直链、支链或环状烷基、烷氧基烷基、烷氧基或硫代烷氧基，C₄-C₁₈ 芳基或 C₂-C₁₀ 链烯基，每个基团的一个或多个氢原子可由卤素如 Cl 或 F、或 CN 取代，并且一个或多个不相邻的碳原子可以由 -O-、-S-、-CO-、-COO- 或 -O-CO 量换；Z 为 -O-、-S-、-CO-、-COO-、-O-CO- 或二价基团 -(CR₁R₂)_n-，其中 R₁ 和 R₂ 各自独立地为氢，含 1-20 个碳原子的直链、支链或环状烷基、烷氧基、烷氧基烷基或硫代烷氧基，C₄-C₁₈ 芳基或 C₂-C₁₀ 链烯基，每个基团的一个或多个氢原子可由卤素如 Cl 或 F、或 CN 取代，并且一个或多个不相邻的碳原子可以由 -O-、-S-、-CO-、-COO- 或 -O-CO

置换；X 为二价基团 -(CR₁R₂)_n-，其中 R₁ 和 R₂ 各自独立地为氢，含 1-20 个碳原子的直链、支链或环状烷基、烷氧基、烷氧基烷基或硫代烷氧基，C₄-C₁₈ 芳基或 C₂-C₁₀ 链烯基，每个基团的一个或多个氢原子可由卤素如 Cl 或 F、或 CN 取代；以及 n 为 1-20 的整数，优选 3-10，特别是 3-6；条件是这些 A 基团的数目受可用的，即可取代的氢原子最大数目限制。本发明还涉及使用这些材料制作选择性多层结构化的发光二极管、激光器、太阳能电池、波导管或集成电路。

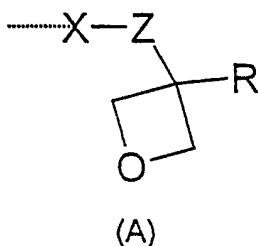


1. 一种用于电子应用的低分子量或聚合有机电致发光或激光器材料, 所述低分子量或聚合有机电致发光或激光器材料选自:

- 5 A) 基于 PPV 或聚芴或聚螺环的均聚物或共聚物,
 B) 具有三维螺二芴结构的低分子量化合物,
 C) 具有三维三蝶烯结构的低分子量化合物,
 D) 具有二维苯并[9,10]菲结构的低分子量化合物,
 E) 茱四羧酸二酰亚胺的衍生物,
10 F) 喹吖啶酮衍生物,
 G) 有机镧系元素络合物,
 H) 三嗪啉化铝的衍生物,
 I) 噻二唑衍生物,

其特征在于, 至少一个氢原子被式 (A) 表示的基团取代

15



20

其中

R 为含 1-20 个碳原子的直链、支链或环状烷基、烷氧基烷基、
烷氧基或硫代烷氧基, C_4-C_{18} 芳基或 C_2-C_{10} 链烯基, 其中每个基团的一个或多个氢原子可被卤素、或 CN 取代, 并且一个或多个不相邻的
25 碳原子可以由 -O-、-S-、-CO-、-COO- 或 -O-CO 置换,

25

Z 为 -O-、-S-、-CO-、-COO-、-O-CO- 或二价基团 $-(CR_1R_2)_n-$, 其中 R_1 和 R_2 各自独立地为氢, 含 1-20 个碳原子的直链、支链或环状烷基、烷氧基、烷氧基烷基或硫代烷氧基, C_4-C_{18} 芳基或 C_2-C_{10} 链烯基, 每个基团的一个或多个氢原子可由卤素、或 CN 取代, 并且一个或多个
30 不相邻的碳原子可以由 -O-、-S-、-CO-、-COO- 或 -O-CO 置换,

30

X 为二价基团 $-(CR_1R_2)_n-$ ，其中 R_1 和 R_2 各自独立地为氢，含 1-20 个碳原子的直链、支链或环状烷基、烷氧基、烷氧基烷基或硫代烷氧基， C_4-C_{18} 芳基或 C_2-C_{10} 链烯基，每个基团的一个或多个氢原子可由卤素、或 CN 取代，和

5 n 为 1-20 的整数，

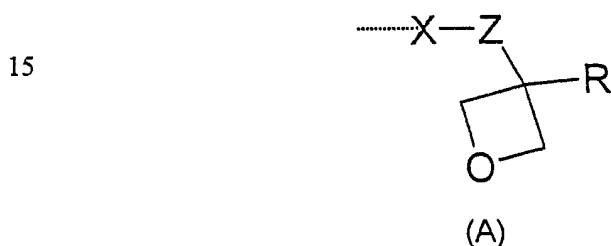
条件是这些 A 基团的数目受可用的，即可取代的氢原子最大数目限制。

2. 一种用于电子应用的低分子量或聚合有机电子导体材料，所述低分子量或聚合有机电子导体材料选自：

L) 三嗪啶化铝的衍生物，

M) 噁二唑衍生物，

其特征在于，至少一个氢原子被式 (A) 表示的基团取代：



20 其中

R 为含 1-20 个碳原子的直链、支链或环状烷基、烷氧基烷基、烷氧基或硫代烷氧基， C_4-C_{18} 芳基或 C_2-C_{10} 链烯基，其中每个基团的一个或多个氢原子可被卤素、或 CN 取代，并且一个或多个不相邻的碳原子可以由 -O-、-S-、-CO-、-COO- 或 -O-CO 置换，

25 Z 为 -O-、-S-、-CO-、-COO-、-O-CO- 或二价基团 $-(CR_1R_2)_n-$ ，其中 R_1 和 R_2 各自独立地为氢，含 1-20 个碳原子的直链、支链或环状烷基、烷氧基、烷氧基烷基或硫代烷氧基， C_4-C_{18} 芳基或 C_2-C_{10} 链烯基，每个基团的一个或多个氢原子可由卤素、或 CN 取代，并且一个或多个不相邻的碳原子可以由 -O-、-S-、-CO-、-COO- 或 -O-CO 置换，

30 X 为二价基团 $-(CR_1R_2)_n-$ ，其中 R_1 和 R_2 各自独立地为氢，含 1-20

个碳原子的直链、支链或环状烷基、烷氧基、烷氧基烷基或硫代烷氧基， C_4-C_{18} 芳基或 C_2-C_{10} 链烯基，每个基团的一个或多个氢原子可由卤素、或 CN 取代，和

n 为 1-20 的整数，

5 条件是这些 A 基团的数目受可用的，即可取代的氢原子最大数目限制。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的材料，其特征在于，基于包括氧杂环丁烷环在内的所有有机环，具体结构中式 (A) 的氧杂环丁烷基的含量以氧杂环丁烷环的摩尔比计为 0.01-0.6。

10

4. 权利要求 1-3 的一项或多项所述材料的用途，所述材料用于制作结构化的发光二极管、激光器、太阳能电池、波导管或集成电路。

5. 一种具有一或多个活性层的结构化有机电子器件，其中至少一层是由权利要求 1-3 任一项所述的一种或多种材料制成。

15

6. 根据权利要求 5 所述的器件，其特征在于其为有机发光二极管、激光器、波导管、太阳能电池或有机电路。

20

7. 根据权利要求 5 所述的器件，其特征在于，各活性层具有不同的折射率。

8. 一种用于制作具有两个或多个活性层的多层有机电子器件的方法，其中至少一层由权利要求 1-3 任一项所述的一种或多种材料制成，该方法包括：涂布不连续的活性材料层并随后将其交联；进一步涂布权利要求 1-3 任一项所述的一种或多种材料的活性层并随后将其交联；以及选择性地重复上述步骤，以构建所需的层数。

25

可结构化的材料、其制备方法及其应用

5 几年来，对于需用在电子应用中的有机材料的需求持续快速增长。典型的应用是在有机发光二极管(OLED)或聚合物发光二极管(PLED)(例如参看 EP-A-0 676 461, WO 98/27136), 有机太阳能电池(例如参看 WO 98/48433, WO 94/05045), 有机激光器(例如, WO 98/03566) 及有机电路(IC)(例如 WO 95/31833, WO 99/10939)中的应用。

10

材料的应用在上述的应用和本文引用的专利和参考文献中有记载，此处不再赘述。关于应用，这些文献通过引用并入本发明。

上述应用领域中使用的化合物是低分子量化合物和聚合物。

15

对于有机和聚合物发光二极管和激光器应用，它们包括活性材料(即，发光物质)和其他辅助层材料，这些辅助层也就是如具有不同传输特性的电荷传输层。

20

对于在太阳能电池和有机开关元件的应用领域中的应用，优选并需要有机半导体和绝缘体，因此一般是需要具有不同传输特性的电荷传输材料。

25

在所有的这些应用中，通常用在高分子量化合物范围的化合物是共轭或至少部分共轭的聚合物。共轭聚合物的典型代表是聚(对亚苯基亚乙烯基)[PPV]或聚对亚苯基[PPP]。当 PPP 结构主要由茱结构单元构成时，这些材料也称为聚茱(polyfluorene)。当 PPP 结构主要包括螺-9,9'-二茱单元时，这些材料称为聚螺环(polyspiro)。

30

对于本发明的目的，部分共轭的聚合物是在被非共轭链段间断的

主链中具有主要共轭的链段，或在侧链中具有相对长的共轭链段的那些物质。

另一方面，低分子量化合物已成功地用于上述的某些应用领域。

5

在低分子量化合物中，具有芳香 π -体系（芳族化合物）的那些特别重要。除二维芳香化合物例如苯并[9,10]菲衍生物（DE-A-4422332）外，具有三维空间扩展结构的芳香化合物已证明是有利的。典型代表是基于螺二芴的化合物(EP-A-676461)、三蝶烯(triptycene)或蝶烯(iptycene)(DE-A-19744792)。

10

尽管已发现不同类型的物质可用在所有的这些应用中，但这些类型的化合物的开发无论如何都没有完成。

15

例如，首先，延长化合物在各种应用中的工作寿命的压力很大；其次，特定应用中的构造问题也没有解决。

20

根据应用领域，结构化是一个非常重要的标准：例如，在显示器(基于 OLED 或 PLED 技术)中，需要产生单个像素。当然，在形成有机电路时也存在类似的问题，在构造有机太阳能电池面板(cell panel)或激光器阵列时有时也存在。通常，这些结构化是在“馈线(feed)”，即例如在电极上进行的。这例如可以使用模板型的荫罩实现；但是，对于工业大生产，这可能产生明显的缺点：使用一次或一次以上后，由于形成沉积物而使荫罩不能用，并且必须以成本高且不便的方式形成。

25

30

结构化的另外一个可能性也包括以结构化的形式直接使用活性层(此处是指 OLED/PLED 中的发光层和激光器或所有应用中的电荷传输层)。由于这会带来单从尺寸不能理解的很多问题：必须在厚度范围为约 100nm 至几 μm 的层上形成几十 μm 范围的结构。印刷方法(如胶印

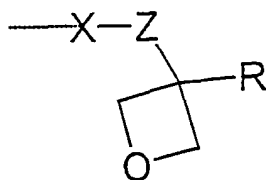
法、喷墨印刷法或类似的技术)可能适合于此目的,但是这样的方法没有一种适合于生产。此时(在 OLED 领域),也使用上面关于电极所述的掩模技术。但是,此时明显地伴随有上述的沉积物形成的问题。

5 Polym. Materials, Science and Engineering, 80, 122(1999)揭示了由光诱导交联的氧杂环丁烷基团官能化的 N,N,N',N'-四苯基联苯胺。上述的一类化合物在有机发光二极管(OLED)中用作可结构化的空穴导体,从而可得到结构化的 OLED。

10 因此,本发明的一个目的是提供可结构化的材料,这些材料适合用在结构化的器件如 OLED、PLED、有机激光器、有机开关元件和有机太阳能电池中,使至少这些器件的性能分布(property profile)被保留。

15 近来意外发现,当有机材料含有至少一个能够交联的氧杂环丁烷基团(其交联反应可以预定的方式引发和控制)时,这些材料可在上述的应用中被结构化。这可以在合适的条件下,通过不损害其他器件的特性来进行,但目的首先是显著地简化结构化或使结构化变得可能。

20 因此,本发明提供用在上述电子应用中的低分子量或聚合有机材料,其中至少一个氢原子由式(A)取代



(A)

式中,

30 R 为含 1-20 个碳原子的直链、支链或环状烷基、烷氧基烷基、烷氧基或硫代烷氧基, C₄-C₁₈ 芳基或 C₂-C₁₀ 链烯基, 每个基团的一个

或多个氢原子可由卤素如 Cl 或 F、或 CN 取代，并且一个或多个不相邻的碳原子可以由-O-、-S-、-CO-、-COO-或-O-CO 置换，

5 Z 为-O-、-S-、-CO-、-COO-、-O-CO-或二价基团 $-(CR_1R_2)_n-$ ，其中 R_1 和 R_2 各自独立地为氢，含 1-20 个碳原子的直链、支链或环状烷基、烷氧基、烷氧基烷基或硫代烷氧基， C_4-C_{18} 芳基或 C_2-C_{10} 链烯基，每个基团的一个或多个氢原子可由卤素如 Cl 或 F、或 CN 取代，并且一个或多个不相邻的碳原子可以由-O-、-S-、-CO-、-COO-或-O-CO 置换，

10 X 为二价基团 $-(CR_1R_2)_n-$ ，其中 R_1 和 R_2 各自独立地为氢，含 1-20 个碳原子的直链、支链或环状烷基、烷氧基、烷氧基烷基或硫代烷氧基， C_4-C_{18} 芳基或 C_2-C_{10} 链烯基，每个基团的一个或多个氢原子可由卤素如 Cl 或 F、或 CN 取代，和

n 为 1-20 的整数，优选 3-10，特别是 3 或 6，

15 条件是这些 A 基团的数目限于可用的，即可取代的氢原子的最大数目。

本发明的电子材料是场致发光或激光器材料，如

- A) 基于 PPV 或聚苄或聚螺环的均聚物或共聚物，
 - B) 具有三维螺二苄结构的低分子量化合物，
 - 20 C) 具有三维三蝶烯结构的低分子量化合物，
 - D) 具有二维苯并[9,10]菲结构的低分子量化合物，
 - E) 茈四羧酸二酰亚胺的衍生物，
 - F) 喹吖啶酮衍生物，
 - G) 有机镧系元素络合物，
 - 25 H) 三喹喔啉化铝(aluminum tris-quinoxalinate)的衍生物，
 - I) 噻二唑衍生物
- 或空穴导体，如
- J) 聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚酰胺或聚酯，在它们的侧链上具有四芳基联苯胺的衍生物，
 - 30 K) 具有二维苯并[9,10]菲结构的低分子量化合物，

或电子导体, 如

L) 三嗪噻啉化铝的衍生物,

M) 噁二唑衍生物。

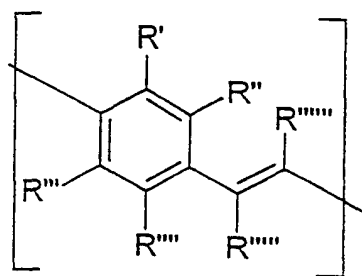
5 特定结构中氧杂环丁烷的含量定义为氧杂环丁烷环占有所有有机环 (即包括氧杂环丁烷环在内的环) 的摩尔比。这一般可以通过分析方法确定。除 IR 光谱法外, 一种优选的方法是核磁共振光谱法(NMR)。

10 为达到本发明的目的, 环系是在至少三个环原子形成的环状结构要素, 条件是至少存在两个碳原子(The Ring Index, Patterson and Capell, Reinhold Publishing Company, 1940 和 Handbook of Chemistry and Physics, 第 62 版 1981, C-48)。

15 氧杂环丁烷含量可以在 0.01-0.6 的宽范围内变动。在较低范围, 交联度低, 得到较软、橡胶弹性至凝胶状层。在较高范围, 可得到具有热固性能的高交联密度, 例如酚醛树脂 (Bakelite)。

A1) PPV 的均聚物或共聚物, 含有一个或多个式(B)的结构单元, 其中聚合物的至少一个氢原子由式(A)的取代基替代:

20



25

(B)

取代基 R' 至 R''''' 相同或不同, 各自为 H, CN, F, Cl, 或含 1-20 个碳原子的直链、支链或环状烷基或烷氧基, 其中一个或多个不相邻的 CH₂ 基团可以由 -O-、-S-、-CO-、-COO-、-O-CO-、-NR¹-、-(NR²R³)⁺-A⁻ 或 -CONR⁴- 置换, 和其中一个或多个氢原子可被 F 取代, 或为含 4-14

30

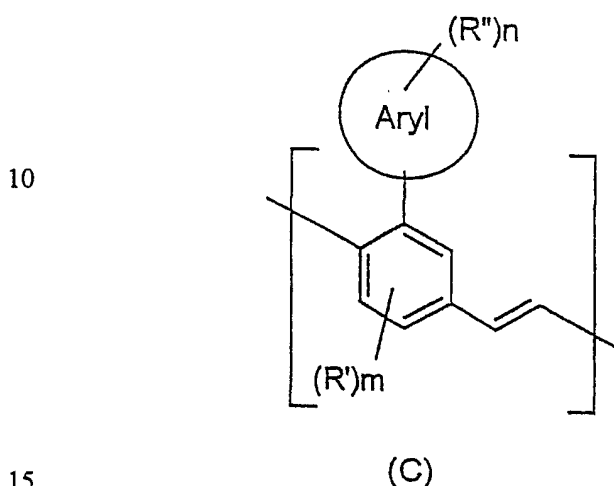
个碳原子、可被一个或多个非芳香取代基 R' 取代的芳基；

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 相同或不同，各自为含 1-20 个碳原子的脂肪族或芳香族烃基或氢；

A^- ：为一价带电的阴离子或其等价物。

5

优选根据 WO 98/27136 的 PPV，其由式(C)表示



其中的符号和标记定义如下：

Aryl：是含 4-14 个碳原子的芳基；

20 R' 、 R'' 相同或不同，各自为含 1-20 个碳原子的直链、支链或环状烷基或烷氧基，其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以由 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-(NR^2R^3)^+-A^-$ 或 $-CONR^4-$ 置换，和其中一个或多个氢原子可被 F 取代，或为 CN，F，Cl 或含 4-14 个碳原子、可被一个或多个非芳香族取代基 R' 取代的芳基；

25 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 ：相同或不同，各自为含 1-20 个碳原子的脂肪族或芳香族烃基或为 H；

A^- ：为一价带电的阴离子或其等价物；

m ：为 0、1 或 2；

n ：为 1、2、3、4 或 5。

30

特别优选主要由式(C)的重复单元构成的聚合物。

也特别优选基本上由、更优选由式(I)的重复单元和另外的重复单元的共聚物构成,所述的另外的重复单元优选包括聚(亚芳基亚乙烯基)结构,更优选 2,5-二烷氧基-1,4-亚苯基亚乙烯结构,其中烷氧基优选为含 1-22 个碳原子的直链或支链。

对本发明的目的来说,共聚物包括无规、交替、有规立构和嵌段结构。

还优选含有式(C)的重复单元的聚合物,其中的符号和标记定义如下:

Aryl: 为苯基、1-或 2-萘基、1-、2-或 9-蒽基、2-、3-或 4-吡啶基、2-、4-或 5-嘧啶基、2-吡嗪基、3-或 4-哒嗪基、2-、3-、4-、5-、6-、7-或 8-喹啉、2-或 3-噻吩基、2-或 3-吡咯基、2-或 3-呋喃基或 2-(1,3,4-噁二唑)基;

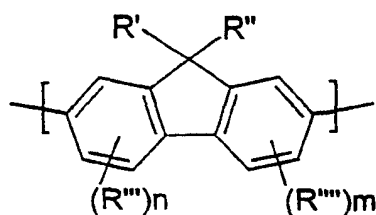
R': 在所有情况下均相同或不同,为 CN、F、Cl、CF₃ 或含 1-12 个碳原子的直链或支链烷氧基;

R'': 在所有情况下均相同或不同,为含 1-12 个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基;

n: 为 0、1、2 或 3,更优选 0、1 或 2。

这样的聚合物的制备在 WO 98/27136 中有详细的记载。本发明的相应的聚合物可以通过共聚含有式(A)的氧杂环丁烷的适宜的单体来制备。

A2)聚茆的均聚物和共聚物含有一个或多个式(D)的结构单元,其中聚合物中的至少一个氢原子被式(A)的取代基取代。



5

(D)

取代基 R' 至 R'''' 相同或不同, 为 H, CN, F, Cl 或含 1-20 个碳原子的直链、支链或环状烷基或烷氧基, 其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以由 -O-、-S-、-CO-、-COO-、-O-CO-、-NR¹-、-(NR²R³)⁺-A⁻ 或 -CONR⁴- 替代, 和其中一个或多个氢原子可以被 F 取代, 或为含 1-14 个碳原子、可被一个或多个非芳香族取代基 R' 取代的芳基;

10

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 : 相同或不同, 各自为含 1-20 个碳原子的脂肪族或芳香族烃基或氢;

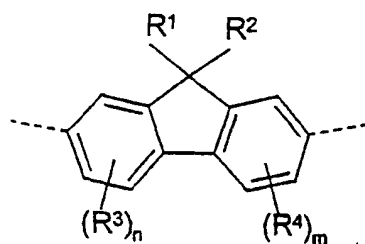
A⁻: 为一价带电的阴离子或其等价物;

15

n 、 m : 各自为 0、1、2 或 3, 优选 0 或 1。

A2.1) 优选根据 DE-A-19846767 的结构, 下面将对其详细说明。除式(E1)的结构单元外,

20



(E1)

25

其中

30

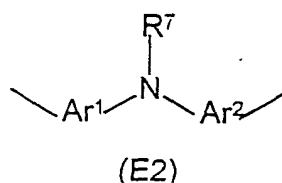
R^1 、 R^2 相同或不同, 各自为氢、 C_1 - C_{22} -烷基、 C_2 - C_{22} -杂芳基、 C_5 - C_{20} -芳基、F、Cl 或 CN; 其中上述的烷基可以是支链或非支链或为环烷基, 并且烷基的各个非相邻的 CH_2 基团可以由 O、S、C=O、COO、N- R^5 或 C_2 - C_{10} -芳基或杂芳基置换, 其中上述的芳基/杂芳基可以被一个或

多个非芳香族取代基 R^3 取代。优选其中的 R^1 和 R^2 相同且不为氢或氯的化合物；进一步优选其中的 R^1 和 R^2 不同并且也不为氢的化合物；

R^3 、 R^4 相同或不同，各自为 H、 C_1 - C_{22} -烷基、 C_2 - C_{22} -杂芳基、 C_5 - C_{20} -芳基、F、Cl、CN、 SO_3R^5 或 NR^5R^6 ；所述烷基可以是支链或非支链
5 或为环烷基；且烷基的各个不相邻的 CH_2 基团可以被 O、S、C=O、COO、N- R^5 或 C_2 - C_{22} 芳基或杂芳基置换，其中上述的芳基/杂芳基可以被一个或多个非芳香族取代 R^3 取代；

R^5 、 R^6 相同或不同，各自为氢、 C_1 - C_{22} -烷基、 C_2 - C_{20} -杂芳基或 C_5 - C_{20} -芳基；所述烷基可以是支链或非支链或为环烷基；且烷基的各个不相
10 邻的 CH_2 基团可以由 O、S、C=O、COO、N- R^5 或 C_2 - C_{10} 芳基置换，其中上述的芳基/杂芳基可以被一个或多个非芳香族取代 R^3 取代；和
 m 、 n 各自为整数 0、1、2 或 3，优选为 0 或 1，

这些聚合物也含有式(E2)的结构单元，



其中

20 Ar^1 、 Ar^2 各自为含 2-40 个碳原子的单环或多环芳香族共轭系统，其中一个或多个碳原子可以由氮、氧或硫置换，并且该系统可以由一个或多个取代基 R^3 取代。完全可能或有时甚至优选的是，芳香族基团 Ar^1 和 Ar^2 相互通过一个键、或另外的取代的或未取代的碳原子或杂原子结合在一起，由此形成一个公共的环。

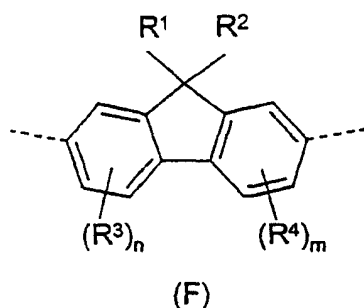
25 R^7 在所有情况下均相同或不同，为 C_1 - C_{22} -烷基、 C_2 - C_{20} -杂芳基或 C_5 - C_{20} -芳基；所述烷基可以是支链或非支链或为环烷基；并且烷基的各个不相邻的 CH_2 基团可以由 O、S、C=O、COO、N- R^5 或简单的芳基置换，其中上述的芳基/杂芳基可以被一个或多个非芳香族取代基
30 R^3 取代。

特别优选由下面的基础单元衍生的式(E2):

- 二苯胺衍生物, 其被引入聚合物的 4,4'-位;
- 吩噻嗪或吩恶嗪衍生物, 其被引入聚合物的 3,7-位;
- 咔唑衍生物, 其被引入到聚合物的 3,6-位;
- 二氢吩噻嗪衍生物, 其被引入到聚合物的 2,6-或 2,7-位;
- 二氢吡啶衍生物, 其被引入到聚合物的 3,7-位。

A2.2)还优选根据 DE-A-19846766 的结构, 下面将对其详细说明。

这些聚合物含有式(F)的结构单元:



其中

R^1 、 R^2 为选自 C_2 - C_{40} -芳基或杂芳基的两个不同的取代基; 其中所述的芳基或杂芳基可以被一个或多个取代基 R^3 取代; 对本发明来说, 当芳基和杂芳基的取代基的种类或排列不同时, 它们是不同的种类,

R^3 、 R^4 相同或不同, 各自为 C_1 - C_{22} -烷基、 C_2 - C_{20} -芳基、F、Cl、CN、 SO_3R^5 或 NR^5R^6 ; 所述烷基可以是支链或非支链或为环烷基; 以及烷基的各个不相邻的 CH_2 基团可以被 O、S、C=O、COO、N- R^5 或简单的芳基取代, 其中上述的芳基可以被一个或多个非芳香族取代基 R^3 取代,

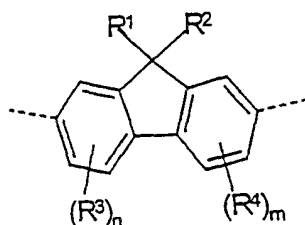
R^5 、 R^6 相同或不同, 各自为 H、 C_1 - C_{22} -烷基或 C_2 - C_{20} -芳基; 所述烷基可以是支链或非支链或为环烷基; 以及烷基的各个不相邻的 CH_2 基团可以被 O、S、C=O、COO、N- R^5 或简单的芳基取代, 其中上述

的芳基可以被一个或多个非芳香族取代基 R^3 取代, 和

m 、 n 分别为整数 0、1、2 或 3, 优选 0 或 1。

特别优选 R^1 、 R^2 为选自 C_5 - C_{40} 芳基和 C_2 - C_{40} -杂芳基的两个不同的取代基; 其中上述的芳基和杂芳基可以被一个或多个取代基 R^3 取代。

A2.3)还优选根据 DE 19846768.0 的结构, 下面将对其详细说明。
这些结构是除含有式(E1)的单元外, 还含有式(G1)*的结构单元,



(E1)

其中

R^1 、 R^2 相同或不同, 各自为氢、 C_1 - C_{22} -烷基、 C_2 - C_{20} -芳基或杂芳基、F、Cl 或 CN; 其中上述的烷基可以是支链或非支链或为环烷基, 并且烷基的各个非相邻的 CH_2 基团可以由 O、S、C=O、COO、N- R^5 或简单的芳基置换, 其中上述的芳基可被一个或多个非芳香族取代基 R^3 取代。优选其中的 R^1 和 R^2 相同且不为氢或氯的化合物; 进一步优选其中的 R^1 和 R^2 不同并且也不为氢的化合物;

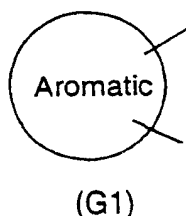
R^3 、 R^4 相同或不同, 各自为 H、 C_1 - C_{22} -烷基、 C_2 - C_{20} -芳基或杂芳基、F、Cl、CN、 SO_3R^5 或 NR^5R^6 ; 所述烷基可以是支链或非支链或为环烷基; 且烷基的各个不相邻的 CH_2 基团可以被 O、S、C=O、COO、N- R^5 或简单的芳基置换, 其中上述的芳基可被一个或多个非芳香族取代基 R^3 取代;

R^5 、 R^6 相同或不同, 各自为氢、 C_1 - C_{22} -烷基或 C_2 - C_{20} -芳基; 所述烷基可以是支链或非支链或为环烷基; 且烷基的各个不相邻的 CH_2

基团可以由 O、S、C=O、COO、N-R⁵ 或简单的芳基置换，其中上述的芳基可以被一个或多个非芳香族取代基 R³ 取代；和

m、n 各自为整数 0、1、2 或 3，优选为 0 或 1，

5



10

式中，

Aromatic 是含 5-20 个碳原子的单环或多环芳香族共轭体系，其中一个或多个碳原子可以被氮、氧或硫置换，且该体系的连接点按照下面的方式选择：沿聚合物主链的角度不等于 180°，优选小于 120°，特别优选小于 90°。

15

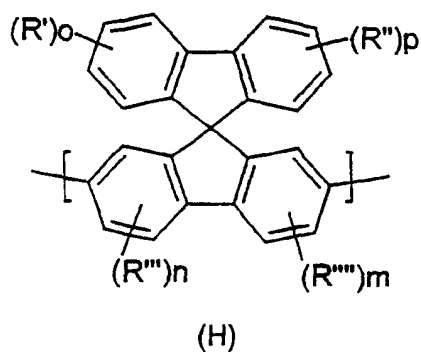
在本文中，特别优选含至少 1 摩尔%、优选 2 摩尔%-50 摩尔% 结构单元(G1)的(一个或多个不同的)结构单元的聚合物。

20

这样的聚合物的制备方法在 DE-A-19846767、DE-A-19846766 和 DE-A-19846768 中有详细记载。根据本发明的相应聚合物可以使带有氧杂环丁烷基团的相应单体共聚来制备。

A3)聚螺环的均聚物和共聚物含有一个或多个式(H)的结构单元，其中聚合物中的至少一个氢原子被式(A)的取代基取代。

25



30

取代基 R'至 R'''相同或不同，为 H、CN、F、Cl 或含 1-20 个碳原子的直链、支链或环烷基或烷氧基，其中一个或多个不相邻的 CH₂基团可以被-O-、-S-、-CO-、-COO-、-O-CO-、-NR¹-、-(NR²R³)⁺-A⁻或-CONR⁴-置换，以及其中一个或多个氢原子可被 F 取代，或为含 4-40 个碳原子、可被一个或多个非芳香族取代基 R'取代的芳基。

R¹、R²、R³、R⁴ 相同或不同，各自为含 1-20 个碳原子的脂肪族或芳香族烃基或氢。

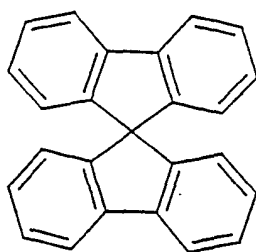
A⁻：一价带电的阴离子或其等价物；

n、m、o、p：各自为 0、1、2 或 3，优选 0、1 或 2。

聚螺环的优选实施方式见 US-A-5621131。

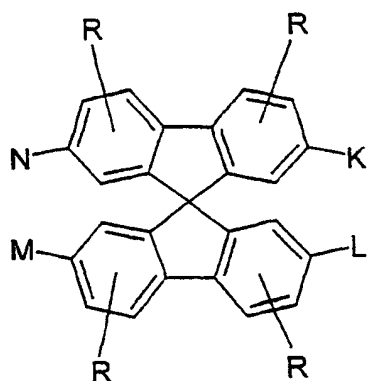
这样的聚合物的制备方法在 US-A-5621131 中有详细说明。本发明的相应聚合物可以通过共聚带有氧杂环丁烷基团的合适的单体来制备。

B)具有三维螺二芴结构的低分子量化合物由式(I1)的结构单元构成：



(I1)

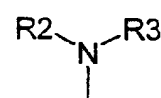
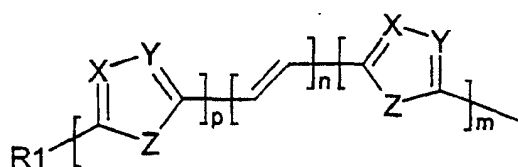
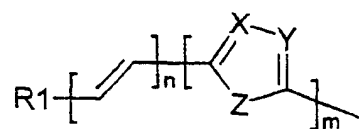
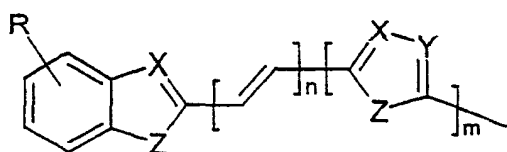
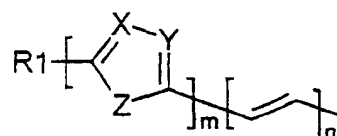
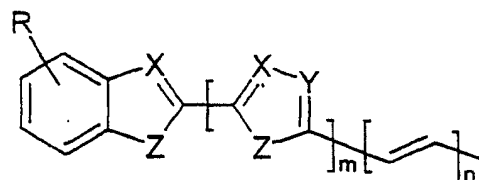
其中苯并基团各自可独立地被取代和/或稠合，以及其中至少一个氢原子由式(A)的取代基取代。在本文中，优选使用根据 EP-A-0676461 的化合物，其由式(I2)表示：



(12)

其中的符号和标记定义如下：

K、L、M、N 相同或不同，各自为：



R 在所有情况下可以相同或不同，并具有与 K、L、M 或 N 相同的定义，或为 H，含 1-22 个碳原子的直链或支链烷基、烷氧基或酯基，-CN，-NO₂，-NR²R³，-Ar 或 -O-Ar；

Ar 为苯基、联苯基、1-萘基、2-萘基、2-噻吩基或 2-呋喃基，其中这些基团中的每一个可以带有一个或两个 R 基团，

m、n、p 各自为 0、1、2 或 3；

X、Y 相同或不同，为 CR、N；

Z 为-O-、-S-、-NR¹-、-CR¹R⁴-、-CH=CH-或-CH=N-;

R¹、R⁴ 可以相同或不同,各自具有与 R 相同的定义;

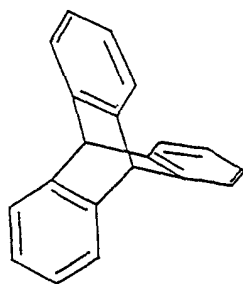
R²、R³ 相同或不同,各自为 H、含 1-22 个碳原子的直链或支链烷基、-Ar 或 3-甲基苯基。

5

这些化合物的制备方法在 EP 676461 中有详细说明。本发明的相应化合物可以通过用式(A)的氧杂环丁烷基取代合适的取代基或氢来制备。

10

C)具有三维三蝶烯结构的低分子量化合物由式(J)的结构单元构成。



15

(J)

其中苯并基团各自可以独立地被取代和/或稠合,并且其中至少一个氢原子被式(A)的取代基取代。

20

优选使用根据 DE-A-19744792 的化合物。

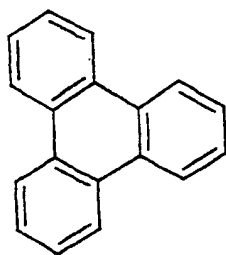
这些化合物的制备在 DE-A-19744792 详细描述。

25

本发明的相应化合物可以通过用式(A)的氧杂环丁烷基取代合适的取代基或氢原子来制备。

D)具有二维苯并[9,10]菲的低分子量化合物由式(K)的结构单元构成。

30



(K)

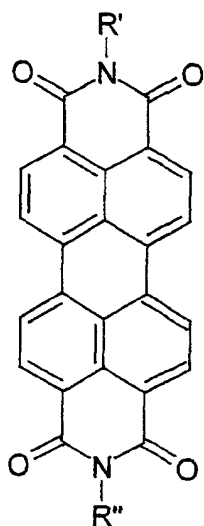
式中，苯并基团各自可以独立地被取代和/或稠合，并且其中至少一个氢原子被式(A)的取代基取代。

10 优选使用根据 DE-A-4422332 的化合物。

这些化合物的制备在 DE-A-4422332 中详细描述。

15 本发明的相应化合物可通过由式(A)的氧杂环丁烷基团取代合适的取代基或氢原子来制备。

E) 花四羧酸二酰亚胺的衍生物由式(L)的结构单元构成



(L)

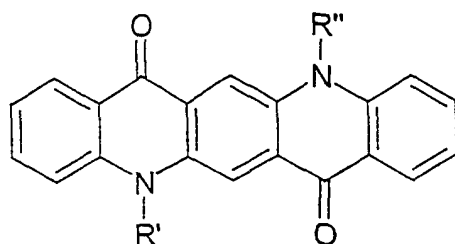
其中，苯并基团各自可以被取代，以及其中至少一个氢原子被式(A)的取代基取代。

与 R' 和 R'' 类似, 这些取代基可以相同或不同, 并且各自可以为含 1-20 个碳原子的直链、支链或环烷基或烷氧基, 其中的一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以由 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-(\text{NR}^2\text{R}^3)^+-\text{A}-$ 或 $-\text{CONR}^4-$ 置换, 并且其中一个或多个氢原子可以被 F 取代, 或为含 4-14 个碳原子、可以被一个或多个非芳香族基团 R' 取代的芳基。

另外, R' 和 R'' 以外的取代基也可以为 CN、F 或 Cl。

本发明的相应化合物可以通过用式(A)的氧杂环丁烷基团取代合适的取代基或氢原子来制备。

F) 喹吖啶酮的衍生物由式(M)的结构单元构成:



(M)

其中, 苯并基团各自可以被独立地取代, 以及至少一个氢原子被式(A)的取代基取代。

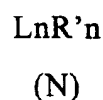
与 R' 和 R'' 类似, 这些取代基可以相同或不同, 并且各自可以为含 1-20 个碳原子的直链、支链或环烷基或烷氧基, 其中的一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以由 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-(\text{NR}^2\text{R}^3)^+-\text{A}-$ 或 $-\text{CONR}^4-$ 置换, 并且其中一个或多个氢原子可以被 F 取代, 或为含 4-14 个碳原子、可以被一个或多个非芳香族基团 R' 取代的芳基。

另外，R'和R''以外的取代基也可以为CN、F或Cl。

本发明的相应化合物可以通过用式(A)的氧杂环丁烷基团取代合适的取代基或氢原子来制备。

5

G)有机镧系元素络合物由式(N)的结构单元构成：



10

取代基R'可以相同或不同，并各自为羧酸盐、酮化物(ketonate)、1,3-二酮化物、酰亚胺、酰胺或醇盐，其中至少一个氢原子被式(A)的取代基取代。

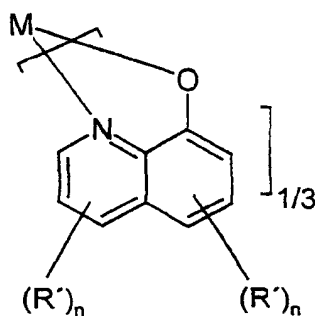
15

配体的数目取决于具体的金属。优选镧、钆和铽的有机络合物，特别优选镧的有机络合物。

本发明的相应化合物可以通过用式(A)的氧杂环丁烷基团取代合适的取代基或氢原子来制备。

20

H)金属喹啉化物的衍生物，由式(O)的结构单元构成：



25

(O)

其中，苯并基团各自可以独立地被基团R'取代，M为铝、锌、镓或铟，优选铝；n为整数0、1、2或3。

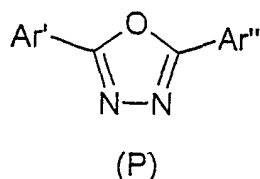
30

苯并基团 R'可相同或不同, 并且各自可以为含 1-20 个碳原子的直链、支链或环烷基或烷氧基, 其中一个或多个不相邻的 CH₂ 基团可以被-O-、-S-、-CO-、-COO-、-O-CO-、-NR¹-、-(NR²R³)⁺-A⁻或-CONR⁴-置换, 以及其中一个或多个氢原子可被 F 取代, 或为含 4-14 个碳原子、可被一个或多个非芳香族取代基 R'取代的芳基。

另外, R'和 R''以外的取代基也可以为 CN、F 或 Cl。

根据本发明的式(A)的氧杂环丁烷基团可以在一个喹喔啉环上或在取代喹喔啉配体之一的另一个配体 R'上取代氢原子。

I) 噁二唑衍生物, 由式(P)的结构单元构成



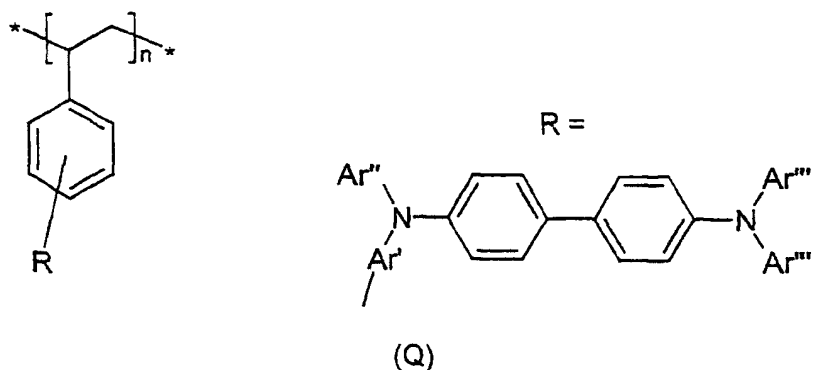
其中, Ar'和 Ar''可相同或不同, 并且各自为含 4-14 个碳原子的取代的或未取代的芳基或杂芳基, 其中至少一个氢原子被式(A)的取代基取代。

优选 Ar'和 Ar''相同或不同, 各自为苯基、1-或 2-萘基、1-、2-或 9-蒽基、2-、3-或 4-吡啶基、2-、4-或 5-嘧啶基、2-吡嗪基、3-或 4-哒嗪基、2-、3-、4-、5-、6-、7-或 8-喹啉、2-或 3-噻吩基、2-或 3-吡咯基、2-或 3-呋喃基。

可能的取代基相同或不同, 各自为 CN、F、Cl、CF₃ 或含 1-12 个碳原子的直链、环状或支链烷基或烷氧基, 其中一个或多个不相邻的 CH₂ 基团可以由-O-、-S-、-CO-、-COO-、-O-CO-、-NR¹-、-(NR²R³)⁺-A⁻或-CONR⁴-置换, 以及一个或多个氢原子可被 F 取代。

本发明的式(A)的氧杂环丁烷可以取代芳环之一上的氢原子，或取代芳环的取代基之一上的氢原子。

J)侧链带有四芳基联苯胺单元的聚合物(聚苯乙烯)由式(Q)的结构单元构成，或由其他基础聚合物骨架(聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚酯)类似的化合物构成：



其中，Ar'、Ar''、Ar'''和 Ar''''可相同或不同，并且各自可为含 4-14 个碳原子的取代的或未取代的芳基或杂芳基。

优选 Ar'、Ar''、Ar'''和 Ar''''相同或不同，各自为苯基、1-或 2-萘基、1-、2-或 9-蒽基、2-、3-或 4-吡啶基、2-、4-或 5-嘧啶基、2-吡嗪基、3-或 4-哒嗪基、2-、3-、4-、5-、6-、7-或 8-喹啉、2-或 3-噻吩基、2-或 3-吡咯基、2-或 3-呋喃基。

可能的取代基相同或不同，各自为 CN、F、Cl、CF₃ 或含 1-12 个碳原子的直链、环状或支链烷基或烷氧基，其中一个或多个不相邻的 CH₂ 基团可以由 -O-、-S-、-CO-、-COO-、-O-CO-、-NR¹-、-(NR²R³)⁺-A 或 -CONR⁴- 置换，以及一个或多个氢原子可被 F 取代。

然后四芳基联苯胺通过一个间隔基，优选 C1-C6 烷基、烷氧基或酯基连接到聚合物主链上。

本发明的式(A)的氧杂环丁烷基可以取代芳环之一上的氢原子，或取代芳环的取代基之一上的氢原子，或取代不带四芳基联苯胺单元的其它共聚单体上的氢原子。

5

上述的物质可以纯物质形式或以相互的混合物或与其他助剂的混合物的形式使用。

10

本发明进一步提供含有本发明的物质和附加的助剂如引发剂以及可选用的敏化剂、稳定剂、缓聚剂、抑制剂、反应性稀释剂等的混合物或配方。

15

在本发明的材料中至少加入一种光引发剂或光引发剂体系。其浓度在基于本发明的化合物/聚合物的 0.1-1.0 重量%的范围内选择。用光化辐射照射产生酸，所产生的酸引发通过阳离子、开环聚合物进行交联反应。

20

结构化的照射(structured irradiation)使得可以获得具有交联材料的区域和具有未交联材料的区域的图案。然后，合适的作业(例如，用合适的溶剂洗涤)可将未交联材料的区域除去。这就产生了所希望的结构。

25

当希望较大面积的交联时，可以在成膜后通过施用酸引发交联。

本明的另外一个优异效果是交联作用使本发明材料产生的层的机械性能和热稳定性增加。这产生了包含本发明的交联材料、在相应的条件(例如，热应力，机械应力)下具有明显更长的寿命的器件。交联度越大，这种效果越显著。

30

交联结束后这种方法可完成不同层的后继涂布。例如，已交联的

层可以作为由液相沉积另外的物质的衬底。当按预期方式选择具有不同光折射率的材料时，以这种方式获得的层构造可以用作波导管。优选由溶液在空穴导体或电子导体的已交联的层上涂布发射器。借助于本发明的材料，使用可溶性的活性材料制作多层器件是可能的。

5

如上所述，结构化可通过照射实现。这是目前的电子工业的一种标准方法，例如可以通过用激光照射或借助于通过合适的掩模进行表面照射来实现。与上述具有缺点的掩模相反，该掩模位置没有沉积的危险，因为这种情况下仅有照射而没有物质流过掩模。

10

在激光器作为光源的情况下，横向定位无论通过移动衬底、光源本身，还是通过移动光学设备都是可能实现的。移动衬底的一种可能的辅助设备是由步进电机驱动的 XY 工作台。光学设备可以是镜。使用表面光源(例如，高压 Hg 灯)照射的荫罩时结构化特别简单快速。

15

本发明进一步提供由交联产生的各层。

因此本发明也提供一种结构化的有机电子器件，对于本发明来说，这种电子器件具有一个或多个活性层，其中的至少一层是由根据本发明式(A)的一种或多种材料制作的。

20

这样的器件的一般构造如上所述，下面再将其列出：

(i) 与 EP 676 461 和 WO 98-27136 和其中引用的文献类似的 OLED 和 PLED，

25

(ii) 与 WO 94-05045 和 WO 98-48433 和其中引用的文献类似的有机太阳能电池，

(iii) 与 WO 98-03566 和其中引用的文献类似的有机激光器，

(iv) 与 WO 95-31833 和 WO 99-10939 和其中引用的文献类似的有机电路(IC)。

30

通过下面的实施例进一步说明本发明，但本发明不限于此。

部分 A: 单体的合成: 用于式(D)(茚)单元的单体

实施例 M1: 制备 9-(2,5-二甲基苯基)-9-(4-氧亚甲基{2-[(3-乙基氧杂环
5 丁烷)-3-基]}苯基)-2,7-二溴茚(M1)

在 50ml 四口烧瓶中，小心地将 808mg(6mmol)2-乙基-2-氯甲基氧
杂环丁烷(见 Chemphyschem. 2000, 207)、345mg(5.2mmol)KOH(85%)、
2.60g(5mmol)9-(2,5-二甲基苯基)-9-(4-羟基苯基)-2,7-二溴茚(见 WO
00/22026)与 KOH 混合，并加热至 150℃。然后，把另外的三份各
10 808mg(各 6mmol)2-乙基-2-氯乙基氧杂环丁烷用 2 个小时加入，并在
该温度下再搅拌混合物 2 小时。反应根据 TLC(己烷/CHCl₃=1: 1)控制。
冷却反应混合物，并在室温下与 50ml 水混合。然后将混合物与乙酸
乙酯(50ml)混合。既不溶于水相也不溶于有机相的白色固体沉淀，抽
滤。减压干燥后，得 2.2g(3.55mmol, 71%)单体 M1，根据 ¹H NMR，
15 其纯度为>99%。

¹H NMR(苯-d₆, 400MHz): 7.72(dd, 2H, J=2.0, 0.8, 茚 H1/H8);
7.28(dd, 2H, J=2.0, 7.8, 茚 H3/H6); 7.21(br. s, 1H, H-6“苯基”); 7.06(d, 具
有精细结构, 4H, J=8.0Hz, H-苯基); 6.88-6.80(m, 2H, H3“, H4“); 6.47(d,
具有精细结构, 2H, j, 7.7Hz, 茚 H4/H5), 4.35(d, J=7.2Hz, 2H 氧杂环
20 丁烷); 4.25(d, J=7.0Hz, 2H 氧杂环丁烷); 3.55(s, 2H, OCH₂); 2.01(s, 3H,
CH₃); 1.55(q, 2H, J=6.8Hz, CH₂-乙基); 包括 1.54(s, 3H, CH₃); 0.61(t,
J=6.8Hz, CH₃-乙基)。

实施例 M2: 制备 9-(2,5-二甲基苯基)-9-{6-[(3-甲基氧杂环丁烷)-3-基
25 甲氧基 -己氧基]}-2,7-二溴茚(单体 M2)

按照与实施例 M1 类似的方式，使 2.22g(5mmol)9-(2,5-二甲基苯
基)-9-羟基-2,7-二溴茚(见 WO 00/22026)与 2.65g(2 当量)(6'-溴己氧基-3-
甲基)-3-甲基氧杂环丁烷(见 Polym. J., 1993; 25, 1283)在 50℃反应 23
小时。得 2.04g(3.25mmol, 65%)单体 M2，根据 ¹H NMR，其纯度为>
30 98%。

^1H NMR(CDCl_3 , 400MHz): 7.50(br. s, 7H, 芴-H, H6); 7.06(d, 1H, $J=8.0\text{Hz}$, H-3'); 6.88(d, 1H, $J=8.0\text{Hz}$, H-4'); 4.38(d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H 氧杂环丁烷); 4.22(d, $J=7.0\text{Hz}$, 2H 氧杂环丁烷); 3.63(m, 4H, OCH_2); 2.88(s, 2H, OCH_2); 2.31(s, 3H, CH_3); 1.78-1.20(m, 14H, $4\times\text{CH}_2$, $2\times\text{CH}_3$)。

实施例 M3: 9,9-双{6-[(3-甲基氧杂环丁烷)-3-基]甲氧基}-己氧基}-2,7-二溴芴(M3)

在装有回流冷凝器的 250ml 单口烧瓶中, 1.44g(60mmol)NaH 悬浮在 50ml 无水甲苯和 50ml 无水 DMA 中。在该反应混合物中加入 3.24g(10mmol)2,7-二溴芴和 5.57g(21mmol)(6'-溴己氧基-3-甲基)-3-甲基氧杂环丁烷, 并加热到 100°C 并保持 1 小时。冷却至室温后, 小心地用吸管加入 1mL H_2O , 然后加入 150mL Et_2O 。用 $4\times 50\text{mL}$ 水洗涤有机相, 然后用 MgSO_4 干燥, 之后在真空中除去溶剂。在硅胶上使用柱色谱法(两次)(洗脱剂: 乙酸乙酯: 石油醚=1: 2 的混合物)得到纯产物。产率: 3.78g(39%)粘性油。

^1H NMR(CDCl_3 , 400MHz): 0.65(m, 4H), 1.09(m, 4H), 1.27(s, 6H), 1.40(m, 4H), 1.89(m, 4H), 3.34(t, $J=6.6\text{Hz}$, 4H), 3.40(s, 4H), 4.31-4.47(AA'BB'系统, $J=5.7\text{Hz}$, 8H), 7.43-7.51(AA'BB'系统, $J=8.1\text{Hz}$, 4H), 7.43(m, 2H)。 ^{13}C NMR(CDCl_3 , 75MHz): $\delta=21.4(\text{CH}_3)$, $24.0(\text{CH}_2)$, $26.1(\text{CH}_2)$, $29.8(\text{CH}_2)$, $30.0(\text{CH}_2)$, $40.3(\text{C}_{\text{quart}})$, $40.5(\text{CH}_2)$, $56.0(\text{C}_{\text{quart}})$, $71.9(\text{CH}_2)$, $76.4(\text{CH}_2)$, $80.6(\text{CH}_2)$, $121.6(\text{CH})$, $121.9(\text{CH})$, $126.5(\text{CH})$, $130.6(\text{C}_{\text{quart}})$, $139.5(\text{C}_{\text{quart}})$, $152.8(\text{C}_{\text{quart}})$ 。 MS (70eV, m/z(%)): 692 (M+, 100), 690 (50), 662 (12), 614 (12), 612 (11), 349 (14), 323 (30), 245 (10), 243 (10), 85 (38), 55 (23)。 IR (膜, KBr): $=3048\text{cm}^{-1}$, 2931, 2860, 2797, 1598, 1570, 1450, 1416, 1398, 1378, 1264, 1117, 1061, 1004, 979, 940, 878, 835, 811, 741, 666, 427。 UV/vis(CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=282\text{nm}(26178)$, $303\text{nm}(14170)$, $314\text{nm}(18116)$ 。

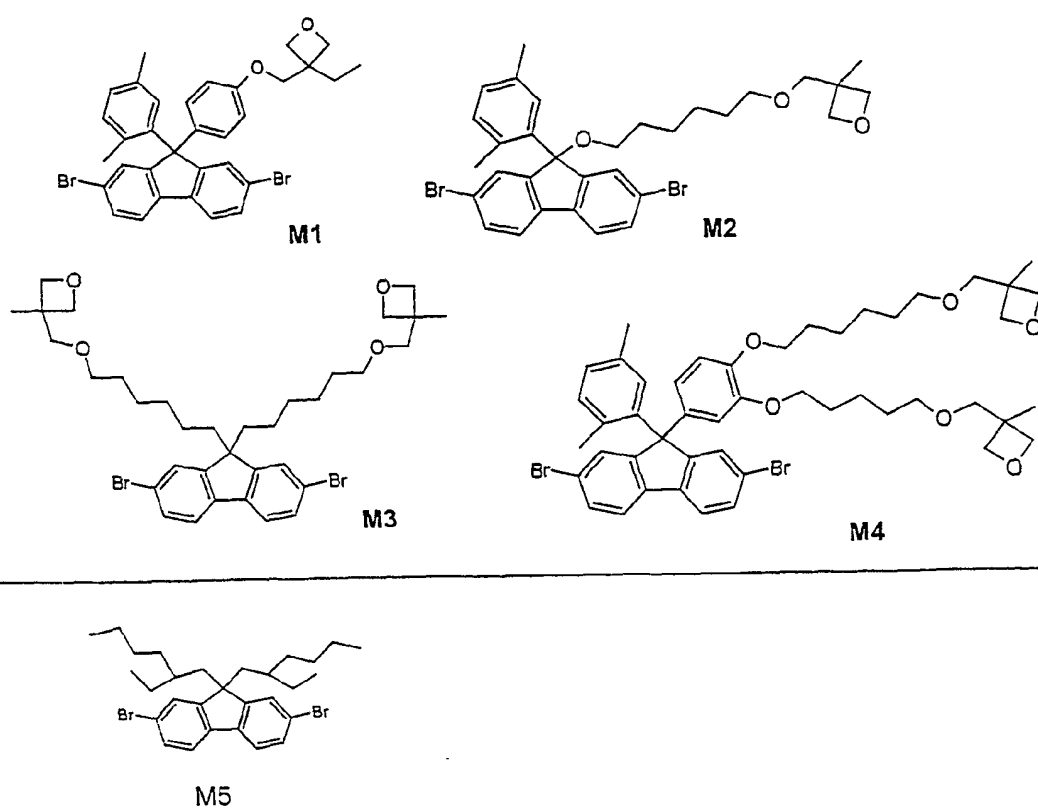
$\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{O}_4(692.58)$: 计算值 C: 60.70, H: 6.99, Br: 23.07, 实测

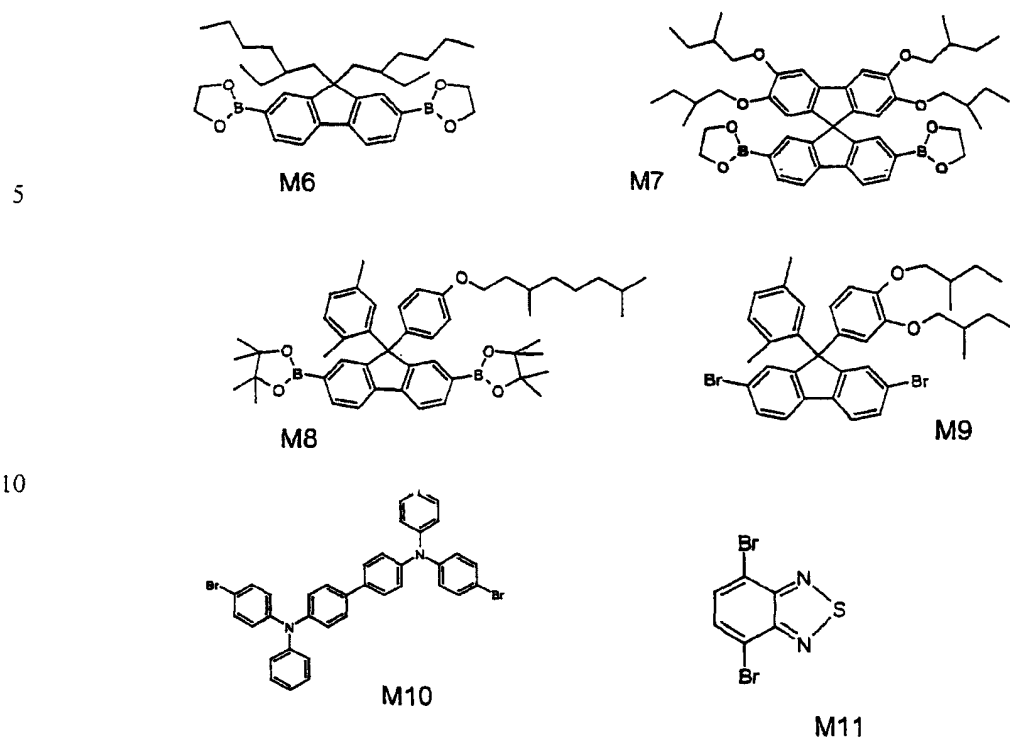
值: C: 61.24, H: 6.83, Br: 22.77。

实施例 M4: 制备单体 M4 (见图解 1)

5 使用 2.2 当量(6'-溴己氧基-3-甲基)-3-甲基氧杂环丁烷, 以与 M1 类似的方式制备 M4。进行类似的处理后, 得 56%M4, 为无色固体。

根据本发明使用的 M1-M4 的单体的结构和另外的单体结构总结于结构图 1 中:





结构图 1: 根据本发明的 M5-M11 的单体没有说明制备的在未公开的申请 DE 10114477.6 中有记载。

部分 B: 聚合物的制备

实施例 P1: 单体 M1、2,7-二溴-9-(2',5'-二甲基-苯基)-9-[3'',4''-双(2-甲基丁氧基)苯基]芴 (M9)、N,N'-双(4-溴-苯基)-N, N'-双苯基联苯胺 (M10) 和 9-(3,7-二甲基辛氧基苯基)-9-(2,5-二甲基苯基)芴-2,7-二硼酸频那醇酯 (M8) 通过 Suzuki 反应共聚 (聚合物 P1)。

通过通入 N₂ 30 分钟, 对 1.6237g(2.400mmol) 2,7-二溴-9-(2',5'-二甲基-苯基)-9-[3'',4''-双(2-甲基丁氧基)苯基]芴 (M9)、4.5281g(6.00mmol) 9-(3,7-二甲基辛氧基苯基)-9-(2,5-二甲基苯基)芴-2,7-二硼酸频那醇酯 (M8)、0.7757g(1.200mmol) N,N'-双(4-溴-苯基)-N, N'-双苯基联苯胺

(M10)、1.4842g(2.400mmol)单体 M1、5.80g(25.2mmol) $K_3PO_4 \cdot H_2O$ 、18ml 甲苯、9ml 水和 0.15ml 乙醇进行脱气。然后在保护气氛下加入 57mg (0.05mmol) $Pd(PPh_3)_4$ 。在 N_2 保护下剧烈搅拌内温 $87^\circ C$ (轻度回流) 的悬浮液。4 天后, 再加入 0.10g 9-(3,7-二甲基辛氧基苯基)-9-(2,5-二甲基苯基)苄-2,7-二硼酸频那醇酯。再加热 6 小时后, 加入 0.3ml 溴苯并继续加热回流 3 小时。

用 200ml 甲苯稀释反应液, 并通过与 200ml 2% 的 NaCN 水溶液一起搅拌 3 小时萃取溶液。用 H_2O 洗涤有机相, 并通过加入 800ml 乙醇使其沉淀。聚合物在 $40^\circ C$ 下 1 小时, 溶于 200ml 氯仿中, 通过硅藻土 (Celite) 过滤并用 250ml MeOH 沉淀, 洗涤并减压干燥。在 200ml THF/250ml 甲醇中再进行一次沉淀, 然后抽滤, 并干燥至质量恒定。得到 4.80g(9.64mmol, 80%)聚合物 P1, 为微黄色固体。

1H NMR ($CDCl_3$): 7.9-6.6 (m, 苄-H, 苯基-H); 4.52 和 4.43 ($2 \times d$, $J \sim 8Hz$, 各 0.4H, 氧杂环丁烷 H)。4.0-3.4 ($3 \times m$, OCH_2), 2.20(s, CH_2 -乙基, 芳族- CH_3); 1.9-0.7 (m, 烷基 H)。

GPC: THF; 1ml/min, PLgel $10\mu m$ Mixed-B $2 \times 300 \times 7.5mm^2$, $35^\circ C$, RI 检测: $M_w=77000g/mol$, $M_N=32000g/mol$ 。

按照与对 P1 的说明类似的方式制备另外的聚合物。它们的化学性质总结于下表中。也制备了某些不含氧杂环丁烷单元的比较聚合物。这些也列在下表中。所有的这些聚合物都进行了用于 PLED 的研究。PLED 的制备首先在上面详细说明, 并在部分 C 中更详细地说明。最重要器件性能 (颜色、效率) 也列在表中。在聚合物 P1-P9 的情况下, 也列出了未交联的聚合物的化学和电光数据。交联也在部分 C 中说明。

表 1: 所研究的聚合物的重要特征数据

聚合 物 (类型)*	聚合中单体的比例[%]				GPC*		电致发光**		
	单体 1	单体 2	单体 3	单体 4	M _w (· 1000g/mol)	M _N (· 1000g/mol)	λ _{max} [nm]	Max. Eff. [Cd/A]	100Cd/m ² 下 的电压[V]
P1	20%M1	20%M9	10%M10	50%M8	77	32	468	1.1	7.5
P2	25%M2	25%M5	50%M6		56	29	476	1.0	7.9
P3	25%M3	25%M5	50%M6		43	18	478	1.2	7.2
P4	25%M4	25%M5	50%M6		65	33	476	1.1	7.0
P5	25%M4	15%M9	10%M10	50%M7	124	51	468	2.1	5.5
P6	25%M2	15%M9	10%M10	50%M7	134	54	466	2.2	5.4
P7	50%M1	50%M6			79	38	477	1.0	7.1
P8	50%M4	40%M7	10%M9		73	34	467	1.9	5.3
P9	30%M2	10%M1 1	10%M10	50%M8	81	38	550	6.5	4.9
C1	40%M9	10%M1 0	50%M8		79	33	469	1.1	7.8
C2	50%M5	50%M6			49	22	478	0.9	8.2
C3	40%M9	10%M1 0	50%M7		141	65	466	2.2	5.3

*GPC 测定 THF; 1ml/min, Plgel 10μm Mixed-B 2×300×7.5mm², 35°C, RI 检测对聚苯乙烯进行了校正。

**对于聚合物 LED 的制作, 参见部分 C

部分 C: LED 的制作和表征, 本发明的聚合物的交联:

通过下述的一般工序制作 LED。当然对于具体的情况要特别进行调整 (例如, 聚合物粘度和器件中聚合物的最佳层厚)。下述的 LED
5 各自为二层体系, 即衬底//ITO//PEDOT//聚合物//阴极。

PEDOT 为聚噻吩衍生物。

制作高效率、长寿命 LED 的一般工序:

10 将涂布了 ITO 的衬底 (例如, 玻璃载体, PET 膜) 切割成适当的尺寸后, 通过多重洗净步骤, 在超声浴 (例如, 皂液, Millipore 微孔过滤的水, 异丙醇) 中将其洗净。

15 用 N_2 枪对其进行喷吹并储存在干燥器中将其干燥。用聚合物涂布前, 用臭氧等离子单元对其处理约 20 分钟。制备各聚合物的溶液 (一般浓度为 4-25mg/ml, 例如, 在甲苯、氯苯、二甲苯: 环己酮 (4: 1) 中的溶液) 并通过在室温下搅拌使溶解。根据不同的聚合物, 有利地是在 50-70°C 下搅拌一定的时间。当聚合物完全溶解时, 通过 5 μ m 过滤器将其过滤, 并使用旋涂器以可变的速率 (400-6000) 进行涂布。
20 这使得层厚在约 50-300nm 的范围内变动。通常首先在 (结构化的) ITO 上涂布优选掺杂了 PEDOT 或 PANI 的导电聚合物。这一般可以通过热蒸发 (Balzer BA360 或 Pfeiffer PL S 500) 实现。然后连接透明的 ITO 电极作为阳极, 金属电极 (例如, Ba、Yb、Ca) 作为阴极, 测定器件的参数。

25 对所述的聚合物得到的结果总结在部分 B 的表中。

交联:

本发明聚合物的交联通过下面的步骤实现:

30 将聚合物与 3 重量%的光酸(photoacid) (4-(硫代苯氧基苯基)二苯

基六氟锑酸铈)在甲苯溶液(1.5%)中混合,并如上所述在 N_2 下进行旋涂。干燥膜后,通过使用 UV 灯(10W, 303nm, 5 分钟)照射实现交联。然后在 N_2 下,在 200℃热处理该膜 3 分钟(实施例 P1,对于实施例 P2-P9 为 130℃),然后用 10^{-4} 摩尔 $LiAlH_4$ 的 THF 溶液进行处理。交联的和未交联的聚合物 P1 的器件数据图示在图 1 中。示出的值不是在最佳条件下得到(阴极/器件结构),因此效率的绝对值比表 1 中的低。

交联性和光结构化能力的证明:

通过具有 200 μm 齿(teech)的梳状结构,照射由聚合物 P5 与光酸(如上)混合制作的厚度 50 μm 的薄膜 20 秒。在 120℃下处理膜 20 秒,然后用 THF 洗掉可溶的部分。使用轮廓曲线仪得到的轮廓曲线(图 2)显示与照射的结构符合得很好。

图1

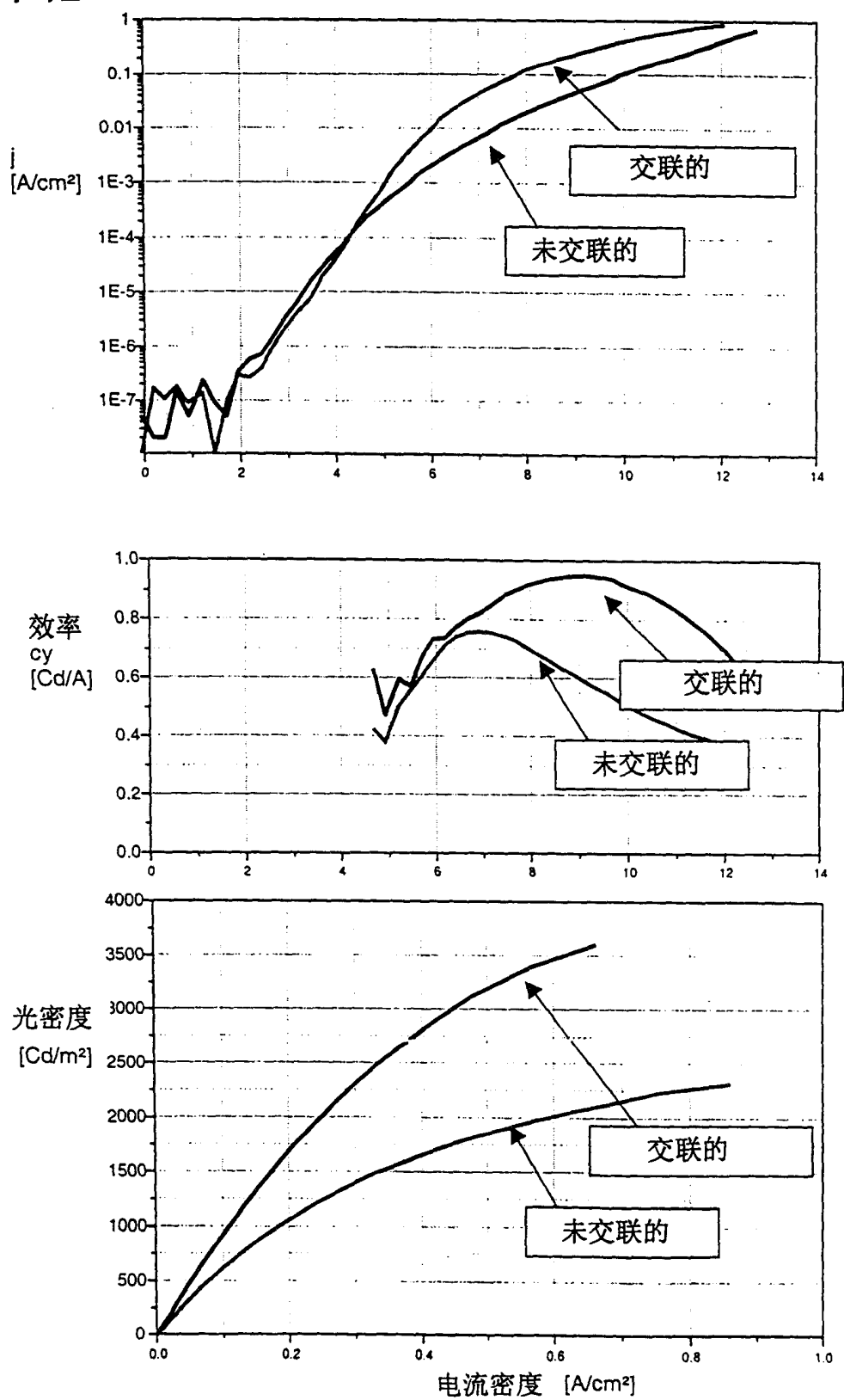


图2